

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-064004

(43)Date of publication of application : 13.03.2001

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

(21)Application number : 10-225471

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY
CORPCENTRE NATL DE LA RECH
SCIENTIFIQUE

IIJIMA SUMIO

YUDASAKA MASAKO

KOMI FUMIO

TAKAHASHI KUNIMITSU

KUMAGAI MIKIRO

BANDO TOSHIHARU

SUENAGA KAZUTOMO

(22)Date of filing : 25.07.1998

(72)Inventor : IIJIMA SUMIO

YUDASAKA MASAKO

KOMI FUMIO

TAKAHASHI KUNIMITSU

KUMAGAI MIKIRO

BANDO TOSHIHARU

SUENAGA KAZUTOMO

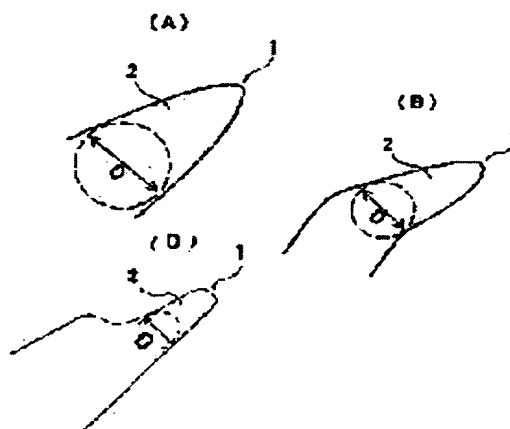
CHRISTIAN COLLEX

(54) SINGLE LAYER CARBON NANO-HORN STRUCTURE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new single layer carbon nano-horn structure which has a hollow conical structure constituted of a single layer having the thickness corresponding to the size of carbon atom and which is expected to be developed as a new functional material.

SOLUTION: The conical form mentioned above is nearly conical form and, eventually, a horn form. In the whole structure, the conical structure is specified as such a structure that the diameter D of the tubular part 2 increases continuously with the closed tip end part 1 as an apex. Both parts of the closed tip end part 1 and the tubular part 2 are constituted of a single layer structure having the thickness corresponding to the size of one carbon atom. A method for producing the hollow conical structure comprises irradiating a solid carbon simple substance with laser light under an inert gas atmosphere to subject it to carbon laser evaporation to obtain soot-like substance, that is powder formed by the aggregation of the spherical substance. Further the powder is suspended in a solvent to recover spherical particles, each being in the single particle state or in the aggregated state of plural particles.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-64004
(P2001-64004A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-225471

(22) 出願日 平成10年7月25日 (1998.7.25)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 598107426

センター サントル ナショナル ド ラ

ルシエルシュ シアンティフィックス

フランス 75794 パリス セデックス

16 ミシエル アンジュ 3

(71) 出願人 598107437

飯島 澄男

千葉県我孫子市並木7-3-28-A301

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

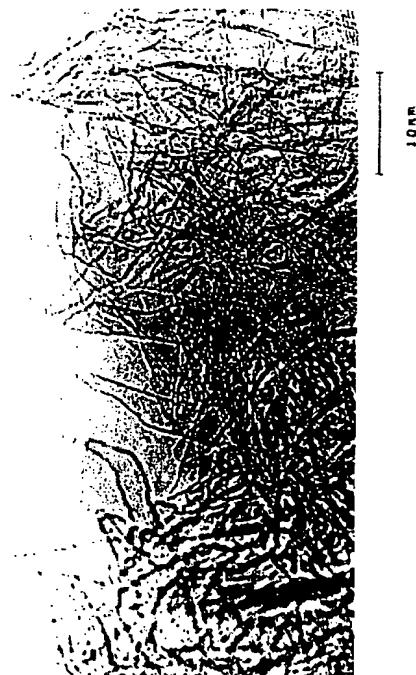
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単層カーボンナノホーン構造体とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ナノ黒鉛構造の新しい物質とその製造方法を提供する。

【解決手段】 炭素原子の大きさに相当する厚みの単層で中空円錐形状の構造を持つ単層カーボンナノホーン構造体とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素原子の大きさに相当する厚みの単層で、空中円錐形状の構造を構成していることを特徴とする単層カーボンナノホーン構造体。

【請求項2】 円錐形状の軸方向長さが60nm以下で、軸方向に直交する径の大きさが6nm以下である請求項1の単層カーボンナノホーン構造体。

【請求項3】 円錐形状の閉鎖先端部の曲率半径が4nm以下である請求項1または2の単層カーボンナノホーン構造体。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかの構造体が集合している球状粒子であって、円錐形状構造の閉鎖先端部が球状粒子の中心部から外方に向っていることを特徴とする単層カーボンナノホーン構造体。

【請求項5】 球状粒子の大きさが120nm以下である請求項4の単層カーボンナノホーン構造体。

【請求項6】 請求項4または5のいずれかの球状粒子が集合している構造体であることを特徴とする単層カーボンナノホーン構造体。

【請求項7】 請求項4または5のいずれかの単層カーボンナノホーン構造体の製造方法であって、固体状炭素単体物質に対し、不活性ガス雰囲気中で、レーザ光を照射して炭素レーザ蒸発させ、得られたすす状物質を溶媒に懸濁して分散させ、次いで単一もしくは複数個が集合した球状粒子を回収することを特徴とする単層カーボンナノホーン構造体の製造方法。

【請求項8】 請求項6の単層カーボンナノホーン構造体の製造方法であって、固体状炭素単体物質に対して、不活性ガス雰囲気中で、レーザ光を照射して炭素レーザ蒸発させ、すす状物質として球状粒子が集合した構造体を得ることを特徴とする単層カーボンナノホーン構造体の製造方法。

【請求項9】 請求項1ないし6のいずれかの構造体を酸化性物質と接触させて円錐形状の閉鎖先端部の径を拡大すること、また閉鎖先端部を開くことを特徴とする先端部径を拡大した単層カーボンナノホーン構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、単層カーボンナノホーン構造体とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、新規機能性材の展開に有用な、ナノメートルスケールの新しい微細構造を有する単層カーボンナノホーン構造体とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】近年、ナノメートルスケールの微細構造を有する炭素物質が、単層もしくは多層のカーボンナノチューブや、フラーレン、ナノカプセル等として注目されている。これらの炭素物質は、ナノ構造黒

鉛（グラファイト）物質として、新しい電子材料や触媒、光材料等への応用が期待されているものである。

【0003】このうちのカーボンナノチューブについては、この出願の発明者による業績が認められてもいる。そして、従来知られているナノ構造黒鉛物質については、炭素アーク放電法もしくは炭素のレーザ蒸発法により製造されており、これらの製造方法においては、触媒として、Fe、Ni、Coのような金属を同時蒸発させることが生成条件とされ、かつ生成のための温度等の条件を厳密に選択することが要求されてもいた。

【0004】しかしながら、ナノ構造黒鉛物質については、今後の技術発展が期待されていることから、その特異なナノスケール微細構造そのものについての探索と、生成方法、条件と構造との関係についてのさらなる精力的な検討が求められている状況にある。このため、これまで得られた構造や製造方法の知見を超えて、ナノ構造黒鉛物質の技術的可能性とその展望を拓くことが必要とされていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、以上のとおりの課題状況に鑑みてなされたものであり、新しいナノ構造黒鉛物質とその製造のための方法を提供するものである。すなわち、この出願の発明は、まず第1には、炭素原子の大きさに相当する厚みの単層で、空中円錐形状の構造を構成していることを特徴とする単層カーボンナノホーン構造体を提供する。

【0006】そして、この出願の発明は、前記構造体について、第2には、円錐形状の軸方向長さが60nm以下で、軸方向に直交する径の大きさが6nm以下である単層カーボンナノホーン構造体を、第3には、円錐形状の閉鎖先端部の曲率半径が4nm以下である単層カーボンナノホーン構造体を提供する。また、この出願の発明は、第4には、前記第1ないし第3のいずれかの構造体が集合している球状粒子であって、円錐形状構造の閉鎖先端部が球状粒子の中心部から外方に向っていることを特徴とする単層カーボンナノホーン構造体を、第5には、球状粒子の大きさが120nm以下である単層カーボンナノホーン構造体を提供する。

【0007】さらにまた、この出願の発明は、前記第4または第5のいずれかの球状粒子が集合している構造体であることを特徴とする単層カーボンナノホーン構造体も提供する。以上の新規のナノ構造物質に加えて、この出願の発明は、第7には、前記第4または第5のいずれかの単層カーボンナノホーン構造体の製造方法であって、固体状炭素単体物質に対し、不活性ガス雰囲気中で、レーザ光を照射して炭素レーザ蒸発させ、得られたすす状物質を溶媒に懸濁して分散させ、次いで単一もしくは複数個が集合した球状粒子を回収することを特徴とする単層カーボンナノホーン構造体の製造方法と、第8には、前記第6の単層カーボンナノホーン構造体の製造

方法であって、固体炭素単体物質に対して、不活性ガス雰囲気中で、レーザ光を照射して炭素レーザ蒸発させ、すす状物質として球状粒子が集合した構造体を得ることを特徴とする単層カーボンナノホーン構造体の製造方法を提供する。

【0008】また、さらに、この出願の発明は、第9には、前記第1ないし第6のいずれかの構造体を酸化性物質と接触させて円錐形状の閉鎖先端部の径を拡大すること、また閉鎖先端部を開くことを特徴とする先端部径を拡大した単層カーボンナノホーン構造体の製造方法も提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、以上のとおりの特徴を有するものであるが、さらに説明すると、前記第1ないし第3の発明としての単層カーボンナノホーン構造体は、新規なナノ黒鉛構造を持つものであって、従来公知のフラーレンやカーボンナノチューブとは基本的に相違している。

【0010】この発明の単層カーボンナノホーン構造体は、カーボンナノチューブのようにチューブ径が一定ではなく、チューブ径が連続的に増加する空中円錐状の、つまり角（ホーン）状の構造を有するものとして極めて特徴のある物質である。もちろん、ここで言うところの「円錐状」とは、厳密に幾何学的な定義のものに限定されるものではない。このものをも含めて、概略として円錐状、つまり角（ホーン）状であって、その特徴は、たとえば図1に模式的に示したように、折れ曲がっているもの、そうでないものも含めて、その全体構造において、少なくとも一部の構造が、閉鎖先端部（1）を頂点として、チューブ（管）形状部（2）の径（D）が連続的に増加している構造として特定されるものである。そして、その際に、閉鎖先端部（1）およびチューブ（管）形状部（2）は、いずれも、炭素原子1個の大きさに相当する厚みの単層構造として形成されている。

【0011】また、この発明において特徴的なことは、以上の円錐形状の単層カーボンナノホーン構造体は、その存在態様が、代表的に例示すれば、これら円錐形状の単層カーボンナノホーン構造体が集合し、円錐形状の閉鎖先端部が中心部から外方へと向って位置している球状粒子として存在することである。たとえば、実際に、透過型電子顕微鏡（TEM）写真として説明すると、図2は、前記のこの発明の球状粒子が集合状態にある場合を示したものである。個々の球状粒子は、その径（直径）が120nm以下、代表的には10-100nmの大きさを有している。図3は、この球状粒子について拡大して示したTEM写真である。また、図4は、球状粒子の表面をさらに拡大して示したTEM写真である。

【0012】図3の写真から明らかなように、球状粒子は、角（ホーン）状、つまり円錐状体の集合からなり、各々の角（ホーン）状体は、球状粒子の中心から外方

向って放射状に、閉鎖先端部が突き出た構造を有している。換言すれば、球状粒子は、先端部が円錐形の茎状花弁を持つダリヤの花、あるいはある種の菊の花に似た構造を有している。

【0013】そして図4の写真からは、角（ホーン）状体は、従来のカーボンナノチューブのような円筒状ではなく、円錐形の管に近い形状で、この管の、粒子表面に突き出た先端部は閉じられていることがわかる。なお、もう一方の端は、球状粒子の中心部域の内部に位置することからその端部構造は明確には示されない。たとえば以上の図3および図4に示されているように、角（ホーン）状体は、炭素原子1個の大きさに相当する厚みの単層グラファイトによって構成されており、一端が閉じた管状構造として円錐形状を有している。

【0014】たとえばこの場合の球状粒子表面に突出した円錐形状の軸方向長さは、50nm以下、より代表的には10-30nmで、軸方向に直交する前記の径

（D）の大きさは6nm以下、代表的には、4nm以下であって、円錐形状の閉鎖先端部の曲率半径は4nm以下、代表的には1-3nmである。前記の径（直径）と軸方向長さとのアスペクト比は従来より知られている通常の単層カーボンナノチューブより小さい。

【0015】この出願の発明としての単層カーボンナノホーン構造体は、まず第1には、以上のとおりの円錐形状の、角（ホーン）状体を少なくともその一部としている構造体としてある。そして第2には、一つの存在態様としてこの構造体が集合して前記のとおりの球状粒子を形成しているものとしてある。さらにまた、この発明では、前記の球状粒子が集合している状態にある物質も提供する。この状態は、たとえば図2のTEM写真の物質としてその態様が例示される。より具体的にはすす状物質として存在する。つまり、黒色の粉体である。

【0016】以上のとおりのこの発明による単層カーボンナノホーン構造体は、従来知られている方法によっては製造することのできない新規物質であり、製造方法も全く新しいものである。製造方法としては、この発明においては、次の方法が提供される。

<A>固体炭素単体物質に対して、不活性ガス雰囲気中で、レーザ光を照射して炭素レーザ蒸発させ、前記のすす状物質として、球状物質が集合した粉体を得る。

さらに、得られたすす状物質としての粉体を溶媒に懸濁して単一もしくは複数個が集合した状態の前記球状粒子を回収する。

【0017】より好ましい実施の態様としては、炭素レーザ蒸発は、Ar（アルゴン）、He（ヘリウム）等の希ガスをはじめとする反応不活性なガス雰囲気中において、高出力CO₂ガスレーザ光などのレーザ光を固体炭素単体物質の表面に対して適当な角度で照射して行う。レーザ光の出力としては20W以上で、パルス幅が20-500msで、好ましくは連続発振のものとする。

る。照射角度は、前記の固体物質表面と照射レーザー光との角度として100～170度、より好ましくは120～140度の範囲である。また、炭素レーザー蒸発の行われる容器は、好ましくは 10^{-2} Pa以下に減圧排気し、そしてAr等の不活性ガスによって $10^3 \sim 10^5$ Paの雰囲気条件とする。

【0018】照射時のレーザー光の固体物質表面へのスポット径については、たとえば0.5～5mm程度とすることができる。また、固体物質としての炭素単体物質としては、たとえば丸棒状焼結炭素や圧縮成形炭素等を用いることができる。すす状物質は、適当な基板上に堆積して回収することや、ダストバッグによる微粒子回収の方法によって回収することができる。不活性ガスを反応容器内で流通させて、不活性ガスの流れによりこのすす状物質を回収することが考慮される。

【0019】次いで、得られたすす状物質は、単一または複数個が集めた状態の球状粒子とすることができる。この場合には、溶媒として、各種アルコール類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素や、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、アミド等の各種の有機溶媒のうちの一つもしくは二種以上の混合物が使用できる。

【0020】溶媒に懸濁し、超音波攪拌とデカンテーション等を行うこと、また必要により繰り返すことにより、単一の、または複数個の集合状態の前記球状粒子が回収できることになる。以上のとおりのこの発明の製造方法においては、従来法のように、触媒としてのFe、Ni、Coのような金属を同時蒸発させる必要は全くない。

【0021】さらにまた、この発明では、次のような特徴のある方法も提供される。すなわち、前記の円錐形状の単層カーボンナノホーン構造体を酸化性物質と接触させて円錐形状の閉鎖先端部の径を拡大すること、さらに閉鎖先端部を開くことである。図5は、この拡大されて閉鎖先端部が開かれた構造を例示したTEM写真である。

【0022】この場合の酸化性物質は、ガス状または液状のいずれでもよく、たとえば酸素や、オゾン、一酸化炭素、過酸化水素等の物質が例示される。大気中において200～400℃の温度に加熱することも有効である。再度強調することになるが、この発明による単層カーボンナノホーンは従来法では合成できない新物質であり、合成方法も全く新しいものである。したがって競合する技術は存在しない。この発明の新規物質に近い物質としてカーボンナノチューブやナノカプセルが知られているが、構造や形態に大きな違いがあり、したがってそれらの性質や期待される用途も異なる。また、その他の類似物質として、活性炭、活性炭素繊維が存在するが、それらの物質の原子配列構造はこの発明による単層カーボンナノホーンとは基本的に異なり、化学的また物理的

特性も異なる。この発明による物質は、活性炭などに比べると原子配列を含む構造と形態が原子レベルで評価できるため、工業的応用を考える場合より具体的で精密な設計が可能になる。また使用結果の予測も可能である。

【0023】この発明による単層カーボンナノホーンは基本的に黒鉛構造であることから、その用途は、化学工業を主体として広範な用途のある活性炭、炭素繊維、活性炭素繊維、さらにフラーレン、カーボンナノチューブが使われている広範な分野にわたる。単層カーボンナノホーン構造体とその利用分野の特徴で分類すると以下のようになる。

【0024】1) 単層カーボンナノホーン構造体は黒色の粉体として得られる。

2) このものは、ナノメートルサイズの細孔をもつ粉体である。

3) 粉体は直径が120nm以下、代表的には10～100nmの粒子の集合体である。

4) 粒子表面はナノメートルサイズの突起で覆われている。

【0025】5) ナノメートルサイズの突起は単層のグラファイト状カーボン膜からなり、先端の閉じた角状構造で、その平均直径は6nm以下、代表的には、2～4nmである。

6) ナノメートルサイズの突起の先端は酸化反応で容易に開くことができる。

7) 極めて大きな比表面積をもつ。

【0026】8) ガス吸収、吸蔵に優れる。

9) 金属を容易に吸収しインターカレーションを形成する。

10) 毛細管作用がある。

11) 容易にコロイド状態になり分散粒子になる。

12) 薄膜にし易い。

13) 化学的、熱的に極めて安定である。

14) 電気的導体である。

15) 機械的に優れている。

16) 非晶質炭素や他の炭素構造体が混在しない。

17) 不純物や金属の混ざりものを全く含まない。

18) フッ素加工により撥水性になる。

19) 密度が極めて小さく、超軽量材料である。

20) 熱吸収性に優れる。

【0027】こうした特徴を活かした工業への応用例をたとえば以下に挙げることができる。まず第1には、活性炭が使われている分野では、リチウムイオン電池電極材料、水素吸蔵材料を代表とするガス吸着材料、触媒担体材料、などハイテク産業、化学工業、環境問題への応用が考えられる。

【0028】第2には、比表面積が大きいことを利用する分野では、活性炭関連以外では粒子表面に薬剤を吸着させる‘ナノカプセル’として医学への用途、さらに電気コンデンサーとしての利用も考えられる。第3には、

球状粒子と極低密度物質としての特徴を活かした用途に、潤滑材料が挙げられる。

【0029】第4には、球状粒子表面のナノサイズ角状突起はSTMやAMFの探針として使える。また粒子を導電性基板に塗布し、基板に対向電極を設け電圧を印加することにより冷陰極電子源として用いられる。第5には、生成された単層カーボンナノホーンの先端部分を酸化反応などで開き、その部分を化学的に修飾し複合材料を創製することができる。

【0030】以下、実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん、この発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0031】

【実施例】（実施例1）固体状炭素単体物質としての焼結丸棒状炭素を真空容器内に設置し、容器内を 10^{-2} Paにまで減圧排気した後に、Ar（アルゴン）ガスを 6×10^4 Paの雰囲気圧となるように導入した。

【0032】次いで高出力のCO₂ガスレーザ光（出力100W、パルス幅20ms、連続発振）を、炭素単体物質の表面とのなす角度を120度として照射した。これにより炭素レーザ蒸発が行われ、すす状物質が発生した。回収したすす状物質を透過型電子顕微鏡（TEM）により観察した結果を示したものが図2～図4である。

【0033】図2からは、すす状物質は、直径10～100nmのほぼ球状粒子の集合からなる粉体であることがわかる。図3の拡大図からは、各々の球状粒子は、中空部の直径1～4nmの角（ホーン）状物体の集合体であって、角（ホーン）状物体は球状粒子の中心部から放射状に形成され、表面部に突き出た構造を有していることがわかる。そして、図4の球状粒子の表面を示した拡大図からは、角（ホーン）状物質は円錐形状を有し、球状粒子の表面に突き出た先端部分は閉じた構造で、その曲率半径は1～3nmであることがわかる。

【0034】円錐形状の角状物体は、炭素原子一個の大

きさに相当する厚みの単層グラファイトで構成され、その長さは20～50nm以下程度で、中空部直径が前記のように1～4nmのものである。

（実施例2）実施例1において製造したすす状物質を溶媒としてのエタノールに懸濁し、超音波攪拌（周波数40KHz、時間60分）とデカンテーションとを4回繰り返した。

【0035】これにより、実施例1において見られた球状粒子を、孤立粒子、また数個の粒子からなるものとして得ることができた。

（実施例3）実施例1において製造した球状粒子の集合体を、380℃の温度において、乾燥空気中で3時間加熱した。

【0036】図5は、加熱後の粒子の表面を示したTEM写真であって、円錐形状の閉鎖先端部が拡大した単層カーボンナノホーン構造体が得られていることがわかる。また、いくつかの円錐形状の閉鎖先端部は開いている。

【0037】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、新機能材としての発展が期待される新規なナノ黒鉛構造体が提供される。また、そのための簡便な製造方法も提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】（A）（B）（C）は、各々、円錐形状の単層カーボンナノホーン構造を模式的に示した図である。

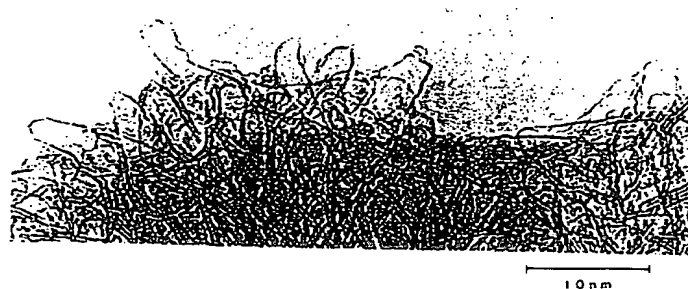
【図2】すす状物質の図面に代わるTEM写真である。

【図3】図2を拡大して球状粒子の構成を示した図面に代わるTEM写真である。

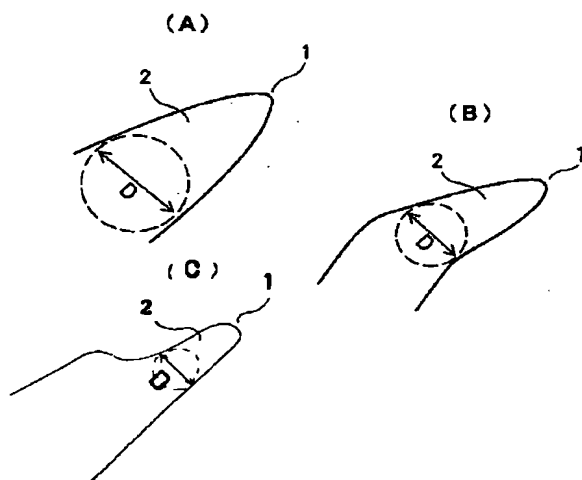
【図4】球状粒子の表面を拡大して示した図面に代わるTEM写真である。

【図5】酸化性物質と接触させて閉鎖先端部を拡大させた状態を示した粒子表面の図面に代わるTEM写真である。

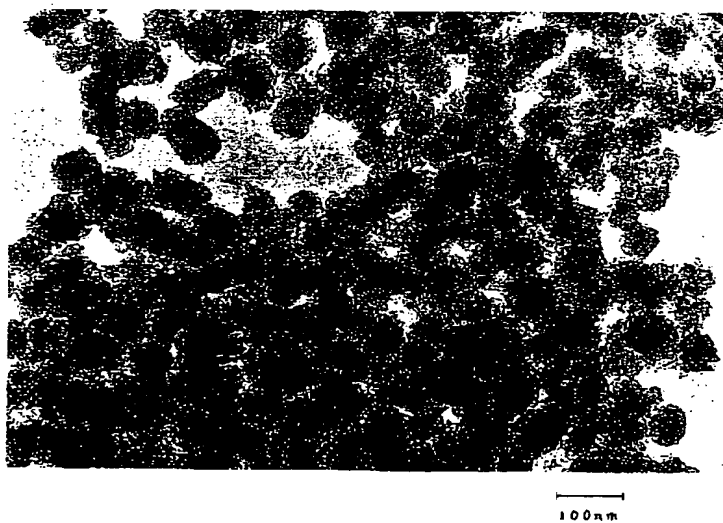
【図5】



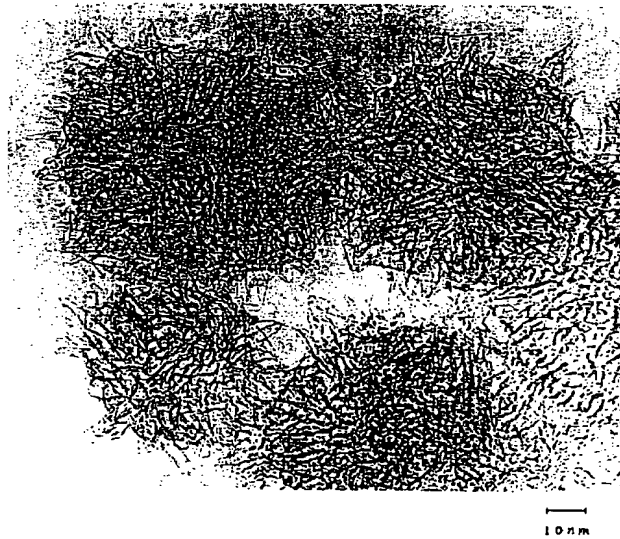
【図1】



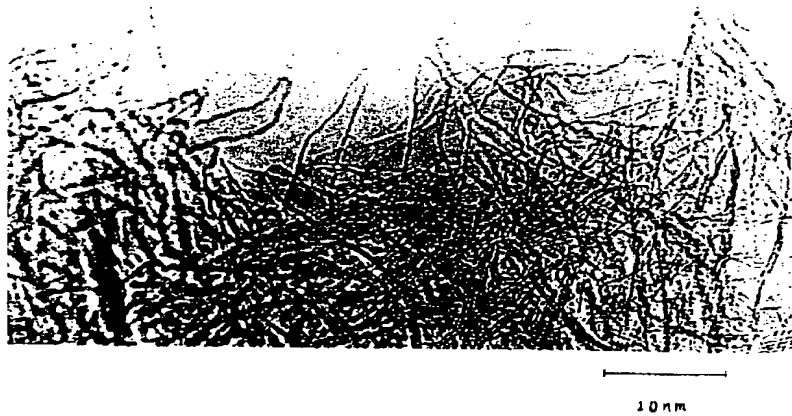
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(71)出願人 598107448
 湯田坂 雅子
 茨城県つくば市山中480番地-82

(71)出願人 598107459
 小海 文夫
 茨城県つくば市梅園2-14-27

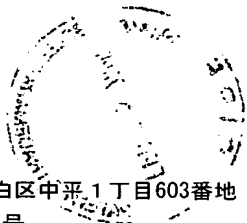
(71)出願人 598107460
 高橋 邦充
 千葉県野田市七光台344-1 ファミール
 野田514

(71)出願人 598107471
 熊谷 幹郎
 千葉県柏市松葉町4-7-5-204

(71)出願人 598107482
 坂東 俊治
 愛知県名古屋市天白区中平1丁目603番地
 アムール中平601号

(71)出願人 598107493
 末永 和知
 愛知県豊橋市西口町元茶屋83-16

(72) 発明者 飯島 澄男
千葉県我孫子市並木7-3-28-A301
(72) 発明者 湯田坂 雅子
茨城県つくば市山中480番地-82
(72) 発明者 小海 文夫
茨城県つくば市梅園2-14-27
(72) 発明者 高橋 邦充
千葉県野田市七光台344-1 ファミール
野田514
(72) 発明者 熊谷 幹郎
千葉県柏市松葉町4-7-5-204



(72) 発明者 坂東 俊治
愛知県名古屋市天白区中平1丁目603番地
アムール中平601号
(72) 発明者 末永 和知
愛知県豊橋市西口町元茶屋83-16
(72) 発明者 クリスチャン コリエックス
フランス オルセイ セデックス 91405
キャンパス ドゥ オルセイ ベイスメ
ント 505 ラボラトリー オブ エミー
コットン 内
Fターム(参考) 4G046 CA00 CC02 CC06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.